

ACTION

DE

QUELQUES ACIDES AMINO-SULFONIQUES

SUR LES

QUINONES TÉTRAHALOGÉNÉES

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue à l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 1900

PAR

J. PAGÈS

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

(CONCOURS 1895-1896, 1896-1897, 1897-1898)

MÉDAILLE D'OR

PRIX JEAN DIACON

POUR OBTENIR LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

(Mention : Pharmacie)



MONTPELLIER

IMPRIMERIE CHARLES BOEHM

DELORD-BOEHM ET MARTIAL, SUCCESSIONS

ÉDITEURS DU NOUVEAU MONTPELLIER MÉDICAL

1900

A Monsieur HENRI IMBERT

Professeur agrégé à l'Ecole supérieure de Pharmacie

Directeur du Laboratoire des recherches chimiques

J. PAGES.

A MES PARENTS

A MES AMIS

J. PAGES.

ACTION
DE
QUELQUES ACIDES AMINO-SULFONIQUES
SUR LES
QUINONES TÉTRAHALOGÉNÉES

INTRODUCTION

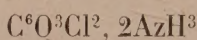
L'étude de l'action des amines ou des dérivés aminés sur les quinones halogénées et, en particulier, sur les quinones tétrahalogénées, remonte à une époque assez reculée, puisque les premiers travaux sur cette question ont été faits par Erdmann¹ en 1844. Depuis lors, d'autres publications sur le même sujet ont paru, que je crois devoir rapporter, avant d'aborder le compte-rendu détaillé des expériences auxquelles je me suis livré. Autant que possible j'indiquerai les résultats obtenus en suivant l'ordre chronologique.

Le chloranile ou tétrachloroquinone d'une part, la trichloroquinone d'autre part, ont fourni les réactions que j'aurai à signaler. Bien que, dans les deux cas, les composés obtenus soient des dérivés de substitution des corps employés

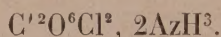
¹ Erdmann ; *Journ. für. prakt. Chem.*, tom. XXII, pag. 287.

au point de départ, il résultera de ce qui va être indiqué que ces combinaisons peuvent être rangées en deux groupes, dont l'un est formé des dérivés amines correspondant à l'acide chloranilique ou para-dichlorodioxyquinone. C'est, du reste, à ce groupe, comme je le démontrerai, que doivent être rattachés les corps que j'ai préparés.

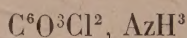
En faisant agir l'ammoniaque sur le chloranile, Erdmann¹ avait obtenu un corps, désigné par lui sous le nom de chloranilammon, répondant à la formule :



que l'auteur écrivait en équivalents :



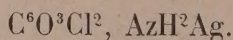
Le chloranilammon, mis en présence de l'acide chlorhydrique, perd la moitié de son ammoniaque et fournit le chloranilam :



en équivalents $C^{12}O^6Cl^2, AzH^3$.

Ces deux corps traités par le nitrate d'argent donnent un seul et unique dérivé argentique, auquel l'auteur attribuait la formule d'un chloranilate.

Laurent² ne tardait pas à démontrer que ce dérivé métallique contenait de l'azote et devait s'écrire :

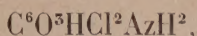


En effet, partant de ce dérivé, il régénérerait le chloranilam, et, par l'action de l'ammoniaque sur ce dernier, le chloranilammon.

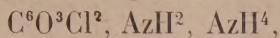
¹ Erdmann ; *Loc. cit.*

² Laurent ; C. R., tom. XIX, pag. 316.

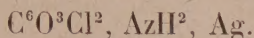
Il concluait que le chloranilam était un acide chloramidé libre, répondant à la formule :



que le chloranilammon en constituait le sel ammoniacal :

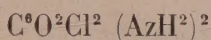


tandis que le dérivé argentique était le sel d'argent correspondant.



Enfin, il démontrait que le chloranilam pouvait donner naissance à d'autres sels métalliques, dans lesquels l'azote n'est pas à l'état d'ammoniaque, mais d'amide.

D'autre part, en versant de l'ammoniaque alcoolique sur le chloranile, sous l'influence d'une douce élévation de température, il se forme une bouillie d'aiguilles fines, d'un rouge brun bronzé, dont la constitution répond à la formule



Ce corps, que Laurent appelle la chloranilamide, se dissout dans une solution de potasse à froid, et se décompose à l'ébullition, sous l'influence de cet agent, avec formation de chloranilate de potassium et dégagement d'ammoniaque.

Les dérivés d'Erdmann deviennent, dès lors, le chloranilam, de l'acide chloranilamique, et le chloranilammon du chloranilamate d'ammonium.

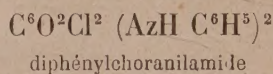
Plus tard, Hesse¹ fit réagir l'aniline anhydre sur la tétrachloroquinone en poudre. Dans ces conditions, le liquide se remplit de cristaux bruns, que l'on peut laver à l'alcool et à l'éther, et qu'on obtient parfaitement purs, en les repre-

¹ Hesse ; *Ann. der Chem. u. Pharm.*, CXIV, pag. 292 et *Répertoire de chim. franç.*, pag. 12, 1861.

nant par la benzine bouillante. Ces cristaux sont insolubles dans l'eau, l'alcool froid, l'éther, l'acide chlorhydrique, le carbonate de sodium, et la soude caustique. L'alcool bouillant n'en dissout que des traces.

Hesse désignait ce corps sous le nom de dichloroquinoyl-pentaphénylamine.

Hofmann¹ a démontré que c'était un produit phénylé, analogue à la chloranilamide, répondant à la formule :



Le même corps a été obtenu par Kehrman², en faisant agir une solution alcoolique d'aniline sur la dichloro-p-dioxyquinone.

De même, Andresen³ l'a reproduit en combinant la phénylamine, soit avec la trichloroquinone, soit avec la tétrachloroquinone.

D'autre part, Knapp⁴ a fait réagir un certain nombre d'amines aromatiques et a obtenu des dérivés analogues.

L'action des dérivés aminés sur la trichloroquinone a été d'abord étudiée par Neuhofer et Schult⁵. Ils ont obtenu avec l'aniline, les toluidines (1,2 et 1,4), la bromaniline (1,4), la nitraniline (1,3), la naphtylamine, etc., des précipités, en

¹ Hofmann ; *Proceed. Roy. Society.*, tom. XIII, pag. 4.

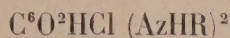
² Kehrman ; *Berichte*, tom. XXIII, pag. 897 et *Bul. Soc. Chim.*, 3^e sér., tom. IV, pag. 421.

³ Andresen ; *Journ. für prakt. Chem.* (2) tom. XXVIII, pag. 422 et *Bul. Soc. Chim.*, tom. XLII, pag. 488.

⁴ Knapp ; *Berichte*, tom. XIV, pag. 1233 et *Bull. Soc. Chim.*, tom. XXXVII, pag. 169, 1882.

⁵ Neuhofer et Schult⁵ ; *Berichte*, tom. X, pag. 1792 et *Bul. Soc. Chim.*, tom. XXX, pag. 307.

lamelles brun foncé à reflets métalliques, qui se dissolvent dans l'acide sulfurique concentré avec une belle coloration bleue. L'analyse a permis aux auteurs d'attribuer à ces précipités la formule générale :



Plus récemment, M. Astre¹, puis MM. Astre et Stévignon² ont préparé des combinaisons de la trichloroquinone avec les acides o. aminobenzoïque et o. aminocinnamique. Ils ont montré qu'on pouvait obtenir successivement le remplacement d'un atome d'hydrogène par le radical (AzH — R)', puis d'un atome de chlore et d'un atome d'hydrogène par (AzHR — CO²H), enfin la substitution à un atome d'oxygène quinonique du radical (AzR — CO²H)".

Il convient de citer également les essais faits par Neühoffer et Schultz³, sur la trichlorotoluquinone et la dichloronaphtoquinone.

Avant d'aborder l'exposé de mon travail, il est de mon devoir de rappeler que M. H. Imbert a été mon inspirateur et mon conseiller de tous les instants. Cette bienveillance a largement récompensé le modeste dévouement que je me suis efforcé de lui témoigner pendant les deux années que j'ai consacrées à travailler à ses côtés.

¹ Astre ; *Bul. Soc. Chim.*, 3^e série, tom. XV, pag. 1207. C. R., tom. CXX, pag. 684 et 878. Thèse de Doctorat ès sciences, 1896.

² Astre et Stévignon ; *Bul. Soc. Chim.*, 3^e sér., tom. XV, pag. 1209.

³ Stévignon ; Thèse de pharmacien de 1^{re} classe. Montpellier 1896.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — ACTION DE L'ACIDE SULFANILIQUE SUR LE CHLORANILE

Lorsqu'on met en suspension dans l'eau de l'acide sulfanilique et de la tétrachloroquinone, et que l'on porte le mélange à l'ébullition, on n'observe aucun phénomène particulier ; les deux corps ne réagissent pas l'un sur l'autre. La substitution, à l'eau distillée, d'un dissolvant du chloranile, l'alcool par exemple, ne donne pas de meilleurs résultats.

Toutefois, on peut ajouter à l'acide sulfanilique, mis en présence de l'eau, une base alcaline qui le transforme en sulfanilate correspondant, très facilement soluble. Si la neutralisation a été exactement faite, l'addition de chloranile finement pulvérisé dans le liquide porté à l'ébullition détermine simplement la production d'une faible coloration brune, et la quantité de chloranile attaquée dans ces conditions est toujours excessivement faible. Mais, si à ce moment on ajoute peu à peu un alcali caustique, la réaction s'établit aussitôt d'une façon beaucoup plus vive. Il y a formation de chlorure alcalin, en même temps que le liquide devient d'un brun jaune verdâtre foncé.

Ainsi le chloranile, comme le bromanile d'ailleurs, n'est pas attaqué par l'acide sulfanilique, il l'est faiblement par

les sulfanilates en solution ; tandis qu'un excès d'alcali en détermine l'attaque avec facilité.

Telle est la méthode générale qui m'a servi à préparer les divers dérivés que je présente.

J'ai commencé par la combinaison potassique, étudiée en collaboration avec M. H. Imbert¹, et dans laquelle nous avons dosé les différents éléments. Dans les autres composés, je me suis le plus souvent borné à déterminer la proportion de métal et d'azote.

Chloranile, acide sulfanilique et soude

La réaction dont nous venons de parler, s'effectue en présence de la soude. Mais il est prudent d'arrêter l'addition de soude au moment où le mélange s'épaissit, et, d'une façon générale, avant que tout le chloranile ait disparu. Un excès d'alcali, amenant la décomposition du produit, rend la cristallisation plus difficile. Par refroidissement, le liquide se prend en une masse qui, essorée et traitée par l'eau distillée bouillante, permet d'obtenir, de prime abord, le corps cristallisé dans un état de pureté suffisant. Le rendement est meilleur que pour le sel potassique. Le produit est formé de cristaux noirs, à reflets brillants qui, au microscope, paraissent constitués par des prismes jaune foncé.

Il supporte sans modification la température de 100°, mais vers 200° les cristaux se transforment en une poudre rouge brique ; ils n'ont subi, cependant, aucune altération essentielle, car le microscope permet de constater que le corps est encore cristallisé. Il se dissout dans l'eau avec la

¹ H. Imbert et J. Pagès ; *Bul. Soc. Chim.*, tom. XIX, pag. 575.

même coloration brun verdâtre et précipite les sels de baryum et de plomb comme le produit primitif.

La dessiccation, effectuée dans un tube d'essai, permet de constater que le changement d'aspect est concomitant d'un dégagement de vapeur d'eau. J'ai donc d'abord effectué le dosage de l'eau de cristallisation.

Dosage de l'eau.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,543
Perte subie sous l'action de la chaleur.	0 ^{gr} ,062
Quantité d'eau pour cent trouvée.....	11.4

Le dosage du Sodium a été ensuite fait, dans le sel desséché, par incinération directe du produit dans l'acide sulfurique, de façon à avoir pour résidu du sulfate de sodium.

Dosage du sodium dans le sel anhydre.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,165
Poids du sulfate de sodium trouvé.....	0 ^{gr} ,042
Poids du sodium.....	0 ^{gr} ,0136
Quantité de sodium pour cent.....	8.2

Comme je démontrerai à propos du sel de potassium que les corps qui prennent naissance dans ces réactions sont des sels métalliques de dérivés provenant de la substitution de deux fois le radical monovalent $AzH - C^6H^4 - SO^3H$ à deux atomes de chlore du chloranile, les résultats indiquent que nous avons affaire au corps :



lequel contient théoriquement 11,4 % d'eau.

D'ailleurs, ces résultats sont confirmés par le dosage du sodium dans le produit hydraté.

Dosage du sodium dans le produit hydraté.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,538
Poids du sulfate de sodium trouvé.....	0 ^{gr} ,12
Poids du sodium.....	0 ^{gr} ,03887
Quantité de sodium pour cent.....	7.2

Le calcul des proportions théoriques de sodium pour le corps anhydre et pour le corps hydraté donne les chiffres de 8,17 et de 7,2 %.

Le sel de sodium est beaucoup plus soluble que celui de potassium.

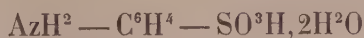
La solution aqueuse précipite par les sels de baryum et de plomb, ainsi que par addition de nitrite de potasse.

Il se décompose sous l'influence des acides et des bases, en donnant dans le premier cas de l'acide sulfanilique et de l'acide chloranilique, dans le second cas les sels de sodium de ces acides.

Chloranile, acide sulfanilique et potasse

Les meilleures conditions pour obtenir le sel de Potassium sont les suivants :

Dans la plus petite quantité d'eau possible, environ 200 centim. cube, on met 41^{gr} 8 soit deux molécules d'acide sulfanilique



On dissout l'acide par l'addition d'une quantité juste suffisante de potasse. Au sulfanilate alcalin ainsi formé, on ajoute 24^{gr} 6, soit une molécule, de tétrachloroquinone, on porte à l'ébullition, et on projette dans le mélange de la potasse pure par

petits fragments. Il se produit aussitôt une coloration brune, et, si l'on continue l'addition de potasse, en ayant soin comme toujours de s'arrêter lorsqu'il reste encore un peu de chloranile en suspension, le liquide se prend en masse, même à la température de l'ébullition. Essoré à la trompe, le corps se montre constitué par de fins cristaux bruns qui, après dessiccation, prennent un aspect bronzé. Je les ai purifiés par recristallisation dans l'eau bouillante et soumis à l'analyse.

Dosage de l'Azote.

Ce dosage a été fait par le procédé Dumas, modifié par l'emploi du carbonate de manganèse destiné à fournir l'acide carbonique nécessaire au balayage du tube au début et à la fin de l'opération. Je tiens à appeler l'attention sur ce point: J'ai encore appliqué le procédé Dumas pour l'étude du dérivé du bromanile dont il sera parlé plus loin. Mais pour les autres dérivés que j'ai préparés et étudiés dans mon officine, les dosages d'azote, faute de gaz et de matériel, ont été faits par le procédé Kjeldhal. Du reste, cette méthode donne des résultats plus rigoureux peut-être que celle de Dumas dans ce cas particulier, et les résultats analytiques donnés par le procédé Dumas confirment ceux du procédé Kjeldhal.

Poids de la substance employée	0 ^{gr} ,378
Volume d'azote à 17°.....	16 ^{cc} ,5
Pression atmosphérique à 18°.....	754 ^{mm} ,2
Poids d'azote trouvé.....	0 ^{gr} ,0192258
Quantité d'azote pour cent trouvée.....	5.08

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

Hydrogène.

Poids de la substance employée	0 ^{gr} ,2708
Poids de l'eau trouvée.....	0 ^{gr} ,0525
Poids de l'hydrogène.....	0 ^{gr} ,00583
Quantité d'hydrogène pour cent.....	2.1

Carbone.

Poids de CO ² trouvé.....	0 ^{gr} ,3600
Poids du carbone trouvé.....	0 ^{gr} ,09819
Quantité de carbone pour cent....	36.25

Dosage du Soufre

Cet élément a été dosé, suivant le procédé Carius, en brûlant la matière par l'acide azotique fumant en tube scellé.

Poids de la substance employée	0 ^{gr} ,2243
Poids de SO ⁴ Ba trouvé	0 ^{gr} ,1691
Poids de soufre trouvé.....	0 ^{gr} ,02322
Quantité de soufre pour cent.....	10.35

Dosage du Chlore

Le dosage a été fait également par le procédé Carcius.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,3837
Poids du chlorure d'argent trouvé.....	0 ^{gr} ,1807
Poids du chlore.....	0 ^{gr} ,0447
Quantité de chlore pour cent.....	11.65

Dosage au Potassium

Il a été effectué en pesant le métal à l'état de sulfate de potassium.

Poids de la substance employée	0 ^{gr} ,508
Poids du sulfate de potassium trouvé..	0 ^{gr} ,144
Poids du potassium trouvé.....	0 ^{gr} ,064517
Quantité de potassium pour cent.....	12.7

Ces chiffres sont très sensiblement ceux qu'indique le calcul pour la formule :



	Calculé	Trouvé
Azote.....	4.7 %	5.08 %
Carbone.....	36.30	36.25
Hydrogène.....	1.6	2 1
Soufre.....	10.7	10.35
Chlore	11 9	11.65
Potassium.....	13.1	12.7

Propriétés. — Les cristaux examinés au microscope se présentent sous forme de longues aiguilles jaunes. Lorsqu'on les triture au mortier, on obtient une poudre marron verdâtre.

Ils sont peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante, à laquelle ils communiquent une coloration brune teintée de vert.

La solution aqueuse précipite les sels de baryum à froid, et, à chaud, seulement les sels de plomb. Les sels d'argent sont sans action.

Une propriété curieuse de ce dérivé, c'est son insolubilité dans une dissolution concentrée de nitrite de potasse, qui le précipite de sa dissolution aqueuse. C'est en cherchant à nitroser ce corps que je me suis rendu compte de cette propriété, commune à la plupart des autres sels alcalins préparés.

Lors des dosages du chlore et du soufre, la liqueur provenant de la combustion en tube scellé par l'acide nitrique, était assez fortement colorée en jaune. Cette coloration était probablement due à la formation d'acide picrique. J'ai pu, en effet, obtenir les réactions de ce corps : coloration rouge par le cyanure de potassium, par le sulfure de potassium et l'ammoniaque (acide picramique).

À la calcination dans un tube d'essai, on obtient un abondant dégagement de vapeurs jaunes; en même temps, il vient se condenser sur la partie froide du tube des produits de décomposition donnant deux zones superposées, l'une orange, l'autre bleue. La matière colorante bleue disparaît par un simple lavage à l'eau; le produit orangé ne se dissout que dans l'alcool ou dans l'éther.

Le sel potassique ne fond pas en foisonnant comme les sulfanilates.

Ces deux dernières réactions sont communes à tous les dérivés des acides aminobenzène-sulfoniques.

La solution du sel de potassium traitée par les acides étendus ne change pas d'aspect. Si l'on concentre la liqueur acidifiée, pour l'amener à cristallisation, il se dépose un mélange d'acide sulfanilique et d'acide chloranilique. En effet, une partie du dépôt se dissout dans l'alcool, en lui communiquant une coloration rouge. Cette solution alcoolique donne des cristaux qui présentent les caractères de l'acide chloranilique. Le résidu insoluble dans l'alcool et l'éther donne avec l'acide chromique la coloration rouge cramoisi de l'acide sulfanilique.

Chloranile, acide sulfanilique et ammoniacque

J'effectue cette réaction en traitant l'acide sulfanilique par une quantité de solution ammoniacale juste suffisante pour baigner complètement les cristaux. Le mélange est alors légèrement chauffé et additionné de tétrachloroquinone dans les proportions indiquées précédemment. Il se produit bientôt une masse visqueuse dont la consistance augmente par le refroidissement. Les cristaux de couleur sale qui se forment

sont essorés et soumis à deux ou trois cristallisations, jusqu'à ce que leur solution ne précipite plus le nitrate d'argent. On a alors un produit d'une belle coloration verte, propre à l'analyse.

Dosage de l'Azote

Pour les raisons que j'ai indiquées, le dosage de l'azote a été effectué par le procédé Kjeldhal (destruction de la matière au moyen de l'acide sulfurique concentré en présence de mercure). D'après la modification indiquée récemment par MM. Maquenne et Roux¹, le mercure a été précipité en solution acide par l'hypophosphite de soude ; la liqueur, traitée ensuite par un excès de potasse, a été soumise à la distillation à l'appareil de Schlœsing et Aubin.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,367
Poids de l'azote trouvé.....	0 ^{gr} ,0373
Quantité d'azote pour cent.....	10.1

J'ai aussi dosé dans ce corps la proportion d'azote qui s'y trouve à l'état de radical ammonium, en déplaçant l'ammoniaque, dans l'appareil de Schlœsing et Aubin, par la magnésie calcinée. Le dosage effectué avec une base alcaline donne toujours un résultat trop fort.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,435
Poids de l'azote trouvé.....	0 ^{gr} ,02133
Quantité pour cent d'azote à l'état de AzH ⁴	4.9

Ces résultats concordent aussi exactement que possible avec les quantités théoriques d'azote contenues dans le corps



¹ Maquesme et Roux ; *Bul. Soc. Chim.*, 3^e sér., tom XXI, pag. 312.

	Calculé	Trouvé
Azote total.....	10.1 %	10.1 %
Azote à l'état de AzH^4 .	5.06 —	4.9 —

Il convient de remarquer qu'avec le procédé Dumas la proportion d'azote trouvée est presque toujours un peu supérieure au nombre théorique, tandis que le procédé Kjeldhal tendrait à donner des résultats légèrement inférieurs.

Propriétés. — Le sel d'ammonium vert mousse est formé de fines aiguilles microscopiques. Il est peu soluble dans l'eau distillée froide ; il se dissout beaucoup plus facilement à chaud.

Comme les sels de sodium et de potassium, il est insoluble dans les dissolvants neutres, alcool, éther, chloroforme, éther acétique, benzène, toluène, etc.

Sa solution aqueuse précipite par les sels de baryum et de plomb, ainsi que par le nitrite de potasse.

Il est très stable et supporte une température assez élevée sans perte d'ammoniaque.

Sel de baryum

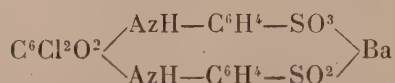
On dissout à l'ébullition l'un quelconque des trois sels alcalins, et on ajoute une solution de chlorure de baryum. Le précipité qui se forme dans ces conditions est lavé par décantation et le plus rapidement possible à l'eau distillée froide (il n'est pas complètement insoluble). Lorsque les eaux de lavage ne troublent plus le nitrate d'argent, on peut dessécher le produit et le soumettre à l'analyse.

Dosage de baryum

Il a été fait par incinération en présence d'acide sulfurique.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,418
Poids du SO ⁴ Ba trouvé.....	0 ^{gr} ,147
Quantité de baryum pour cent.....	20.6

au lieu de 20.9 nombre que donne le calcul avec la formule :



Ce corps se présente sous la forme d'une poudre de couleur marron clair, très peu soluble dans l'eau distillée froide, assez soluble dans l'eau bouillante.

Sel de plomb

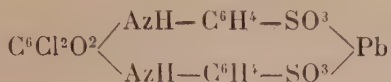
Il résulte de la précipitation à chaud d'un des sels alcalins par une solution d'azotate de plomb. A cause de sa solubilité relative, il convient d'opérer dans les conditions indiquées pour la préparation du sel barytique.

Dosage du plomb

Le dosage par incinération directe donnant de mauvais résultats, j'ai décomposé par l'acide sulfurique un poids déterminé de produit mis en suspension dans l'eau distillée bouillante.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,250
Poids du sulfate de plomb trouvé.....	0 ^{gr} ,104

ce qui donne 28.5 pour cent en plomb. C'est exactement la proportion qu'indique le calcul pour la formule :



C'est une poudre marron foncé, plus brune que la combinaison analogue du baryum.

II.— ACTION DE L'ACIDE AMINOENZÈNE MÉTASULFONIQUE SUR LE CHLORANILE

Chloranile, acide aminobenzène-sulfonique et potasse

La réaction effectuée comme pour l'acide sulfanilique donne un liquide brun verdâtre qui ne se prend jamais en masse. Lorsque la presque totalité de la tétrachloroquinone est entrée en solution, après filtration, il se forme des cristaux noirs, qui par dessiccation deviennent rouge brique. Mais le produit donne dans ces conditions de très mauvais résultats à l'analyse. Un examen à l'œil nu permet même de voir que le corps n'est pas homogène. Par une série de cristallisations, les cristaux formés sont de plus en plus foncés, et, après trois ou quatre opérations, il se forme de beaux prismes noirs, brillants, assez volumineux, qui ne subissent aucune perte de poids par une exposition à une température de 100°.

Dosage de l'Azote (Procédé Kjeldhal)

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,562
Poids de l'azote trouvé.....	0 ^{gr} ,0252
Quantité d'azote pour cent.....	4.48

Dosage du Potassium

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,755
Poids du sulfate de potasse trouvé.....	0 ^{gr} ,214
Poids du potassium trouvé.....	0 ^{gr} ,0959
Quantité de potassium pour cent.....	12 ,7

Ces chiffres concordent avec les quantités calculées d'azote et de potassium pour la formule :



On a, en effet :

Azote.....	4.70 %
Potassium.....	13.10 —

Le produit est constitué par des cristaux noirs, brillants, bien plus solubles dans l'eau que ceux fournis par l'acide sulfanilique.

La solution aqueuse de ce sel présente une coloration brune intense avec une teinte verte très accentuée.

Le sel est soluble dans une solution concentrée de nitrite de potasse.

Il précipite par les sels de baryum et de plomb.

Le sel de baryum est une poudre rouge brique, assez soluble dans l'eau.

Je l'ai soumis à l'analyse pour le dosage du métal.

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,410
Poids du sulfate de baryte.....	0 ^{gr} ,146
Poids du baryum.....	0 ^{gr} ,0858
Quantité de baryum pour cent.....	20.9

pour la quantité théorique de 20.9.

Ce corps se dissout dans l'eau bouillante en lui communi-

quant la coloration caractéristique de tous les composés du même genre.

III. — ACTION DE L'ACIDE AMINONAPHTALINESULFONIQUE
(ACIDE NAPHTIONIQUE) SUR LE CHLORANILE.

Chloranile, acide aminonaphtalène-sulfonique et potasse.

Il m'a paru intéressant de rechercher si le chloranile donnerait une réaction avec le dérivé d'un noyau plus complexe que le noyau benzénique. J'ai choisi pour cela dans la série naphthalénique l'acide naphtionique ou acide amino-naphtalène-sulfonique.

Comme toujours, on neutralise par la potasse 44 gr. 6 (2 mol.) d'acide, en suspension dans le moins d'eau possible. On ajoute 24 gr. 6 (1 mol.) de chloranile, puis de la potasse caustique par petits fragments. La réaction s'établit d'une manière très vive, et le mélange prend une consistance demi-fluide.

Par refroidissement, on obtient une masse noire visqueuse. Si on la traite à plusieurs reprises et rapidement par l'eau chaude, il reste un produit de moins en moins coloré. Quand le résidu a pris une couleur marron assez claire, on le dissout dans l'eau bouillante et on le fait cristalliser. Le produit ainsi préparé est marron doré. Au microscope, il se montre formé de petits cristaux jaunes.

Je l'ai soumis à l'analyse pour le dosage de l'azote et du potassium.

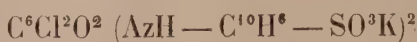
Dosage de l'Azote (Procédé Kjeldhal)

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,473
Poids de l'azote trouvé.....	0 ^{gr} ,018449
Quantité d'azote pour cent trouvée..	3.9

Dosage de Potassium.

Poids de la substance employée	0 ^{gr} ,435
Poids du sulfate de potasse trouvé . . .	0 ^{gr} ,105
Poids du potassium	0 ^{gr} ,04706
Quantité de potassium p. cent trouvé.	10.8

Pour le corps



la théorie indiquerait :

Azote	4.02 pour cent
Potassium	11.2 —

Ce corps, peu soluble à froid, se dissout plus facilement à l'ébullition, mais encore en quantité relativement faible. Il communique à ce dissolvant une coloration rouge brun à reflets verts.

Les sels de baryum et de plomb le précipitent de sa solution, mais la plupart des autres sels métalliques sont sans action.

Additionnée de nitrite de potasse, la solution aqueuse ne précipite qu'après une heure ou deux.

Soumis à la calcination, il donne un abondant dégagement de vapeurs violettes.

IV.— ACTION DE L'ACIDE SULFANILIQUE SUR LE BROMANILE

Bromanile, acide sulfanilique et potasse

Il était à prévoir que le bromanile, dont toutes les réactions sont analogues à celles du chloranile, se combinerait comme ce dernier à l'acide sulfanilique.

A 41 gr. 8 (2 mol.) d'acide dissous à l'aide de potasse, on ajoute 42 gr. 4 (1 mol.) de bromanile. En projetant dans la liqueur de petits fragments de potasse, on voit la combinaison s'amorcer aussitôt, et le milieu prendre une teinte rouge brun de plus en plus foncée. Si on abandonne au refroidissement, on ne tarde pas à voir se précipiter une poudre marron. On recueille le produit, on l'essore, et, après deux ou trois cristallisations, on peut le soumettre à l'analyse.

Dosage de l'azote (Procédé Dumas)

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,6068
Volume d'azote à 19°.....	22 ^{cc} ,5
Pression atmosphérique à 19°.....	759 ,4
Poids de l'azote trouvé.....	0 ^{gr} ,02628
Quantité d'azote pour cent.....	4.33

Dosage du carbone et de l'hydrogène

Hydrogène.

Poids de la substance employée	0 ^{gr} ,3005
Poids de l'eau trouvée.....	0 ^{gr} ,0595
Poids de l'hydrogène.....	0 ^{gr} ,006611
Quantité d'hydrogène pour cent.,...	2.2

Carbone.

Poids de CO ₂ trouvé.....	0 ^{gr} ,340
Poids du carbone.....	0 ^{gr} ,0927
Quantité de carbone pour cent.....	30.8

Dosage du Soufre

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,512
Poids du sulfate de baryte trouvé....	0 ^{gr} ,3244
Poids du soufre.....	0 ^{gr} ,04455
Quantité de soufre pour cent.....	8.7

Dosage du Brome

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,237
Poids du bromure d'argent trouvé...	0 ^{gr} ,127
Poids du brome	0 ^{gr} ,05404
Quantité de brome.....	22.8

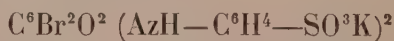
Dosage du Potassium

Poids de la substance employée.....	0 ^{gr} ,483
Poids du sulfate de potasse trouvé...	0 ^{gr} ,120
Poids du potassium	0 ^{gr} ,05379
Quantité de potassium pour cent	11.1

La comparaison des quantités trouvées et calculées

	Calculé	Trouvé
Azote.....	4.09 pour cent	4.33 p. cent
Carbone ...	31.5	30.8
Hydrogène .	1.4	2.2
Soufre.....	9.3	8.7
Brome	23.3	22.8
Potassium..	11.4	11.1

confirme la formule suivante, qui est absolument analogue à celle du dérivé du chloranile :



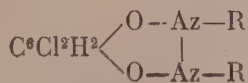
Le corps est une poudre marron dépourvue de la teinte verdâtre que présente le dérivé correspondant de la tétrachloroquinone.

Il est peu soluble dans l'eau. Sa solution précipite par les sels de baryum et de plomb et le nitrite de potasse.

PARTIE THÉORIQUE

Les travaux antérieurement effectués nous permettent de démontrer que les radicaux $(\text{AzH—R—SO}^3\text{M})'$ sont substitués à deux atomes de chlore en position para du chloranile.

On peut invoquer d'abord les travaux de Knapp¹ par lesquels cet auteur démontre que les produits analogues qu'il a obtenus contiennent encore les deux atomes d'oxygène quinoniques. L'ammoniaque, l'aniline et la toluidine ont donné, avec la trichloro et la tétrachloroquinone, la trichlorotoluquinone, la dichloronaphtoquinone, la substitution de un ou deux restes, $(\text{AzH}^2)'$ ou $(\text{AzH—R})'$, à un ou deux atomes de chlore ou d'hydrogène. En faisant agir le chlorure stanneux sur la chloranilanilide $\text{C}^6\text{Cl}^2\text{O}^2(\text{AzH—C}^6\text{H}^5)^2$ on obtient, en effet, un produit incolore qui régénère aisément la chloranilanilide par oxydation. Ce produit hydrogéné fournit par l'action de l'anhydride acétique un dérivé acétylé. Ces phénomènes ne peuvent s'expliquer qu'en admettant dans le corps primitif la présence de deux *oxygène* quinoniques. Par suite, on ne peut accepter l'hypothèse de Wichelhauss, d'après laquelle les corps précédents correspondraient à la formule :



¹ Knapp ; *Loc. cit.*

c'est-à-dire à la formule d'un produit de la substitution aux deux *hydrogène* des oxhydriles hydroquinoniques du radical $(\text{Az}^2\text{R}^2)''$ d'un hydrazoïque.

Puisque les deux oxygène quinoniques persistent dans ces combinaisons, on ne peut admettre que la substitution simple de radicaux $(\text{AzH}—\text{R}—\text{SO}^3\text{M})'$ à deux atomes de chlore.

J'invoquerai également, à l'appui de cette manière de voir, ce fait que sous l'influence des acides les corps que j'ai préparés ne donnent que de l'acide sulfanilique, et sous l'influence des alcalis des sulfanilates, et non pas un acide hydrazosulfonique ou les sels de cet acide.

Quant aux atomes de *chlore* qui ont été substitués, il est tout aussi facile d'en déterminer la position. Sous l'influence des acides et des bases, les corps que je présente ont tous donné, indépendamment de l'acide sulfonique dont je suis parti ou de ses sels, de l'acide chloranilique ou de l'acide bromanilique (cas des acides), ou les sels de ces acides (cas des alcalis). Il suit de là que les halogènes éliminés sont ceux qui correspondent aux deux oxhydriles des acides chloranilique et bromanilique.

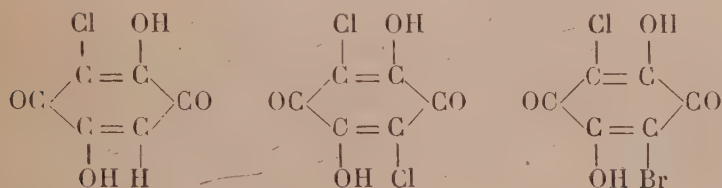
De même, Laurent¹ avait démontré depuis longtemps que la chloranilamide $\text{C}^6\text{O}^2\text{Cl}^2(\text{AzH}^2)^2$, indécomposable par les acides, se dissout dans la potasse à froid et se décompose à l'ébullition avec production de chloranilate de potassium. De nombreux travaux ont établi la constitution de l'acide chloranilique. Je citerai en particulier le travail de Grøbe². Le sel dipotassique de la tétrachlorhydroquinone, abandonné

¹ Laurent ; *Loc. cit.*

² Grøbe ; *Ann. der Chem. und Pharm.*, tom. CXLVI, pag. 1 (nouvelle série, tom. LXX), avril 1868. *Ann. de Chim. et de Phys.*, 4^e sér., tom. XV, pag. 436, *Bul. Soc. chim.*, tom. XI, pag. 323.

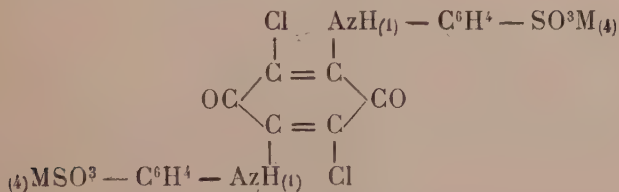
au contact de l'oxygène de l'air, donne du chloranilate de potassium.

Je mentionnerai encore les remarques de Hantzsch¹ sur l'analogie des acides nitrannique et chloro et bromannique, et les observations de Kehrman et Tiesler² sur l'action du chlore et du brome sur la chloro-p.-dioxyquinone, qui est transformée par simple substitution de l'hydrogène en acide chlorannique et acide bromochlorannique :



Les combinaisons que j'ai obtenues proviennent donc de la substitution dans la molécule des quinones tétrahalogénées, de deux atomes d'halogène en position para.

D'autre part, l'acide sulfannique est un acide p.-amino-benzène-sulfonique, et les dérivés métalliques préparés correspondront par suite à la formule :



Les dérivés de l'acide m. amino-benzène-sulfonique ne

¹ Hantzsch; *Berichte*, tom. XIX, pag. 2398.

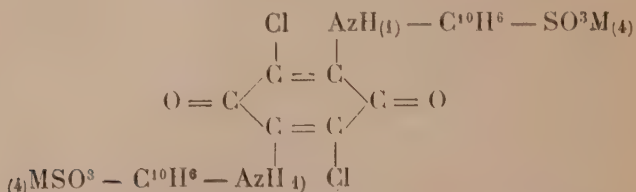
² Kehrman; *Journ. für prakt. Chem.* (2) tom. XL, pag. 480. *Bul. Soc. Chim.*, tom. IV, pag. 70.

différeront de ces derniers que par les positions relatives de AzH et de SO³M, en position 1,3.

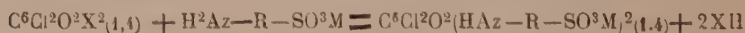
Quant au dérivé de l'acide naphthionique, ce dernier étant



leur constitution sera représentée par le schéma :



On peut maintenant établir la réaction suivant laquelle ces corps prennent naissance. Les sels des acides aminosulfoniques réagissent sur les quinones tétrahalogénées par substitution de deux halogènes en position para, avec production d'hydracides d'après la réaction.



mais l'acide qui prend ainsi naissance tend à décomposer le produit formé en acide chloranilique et acide aminosulfonique. La potasse ajoutée à la fin de la réaction agit simplement en neutralisant les acides formés.

Il faut, de plus, remarquer que les acides chloranilique et bromanilique ne réagissent pas sur les acides aminosulfoniques.

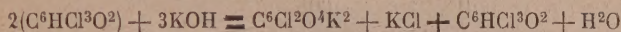
J'ai indiqué que Andresen¹, M. Astre² et MM. Astre et Stévignon³, en faisant agir l'aniline ou les acides aminosulfoniques,

¹ Andresen ; *Loc. cit.*

² Astre ; *Loc. cit.*

³ Astre et Stévignon ; *Loc. cit.*

benzoïques ou aminocinnamiques sur la trichloroquinone, avaient obtenu des corps analogues par substitution de deux fois le radical (AzH — R)' à un atome de chlore et un atome d'hydrogène. Il y a lieu, me semble-t-il, de se demander, si, précisément dans ce cas, le chlore substitué n'est pas en position *para* par rapport à l'hydrogène remplacé. Dans ce cas, les corps seraient les mêmes que ceux qu'on obtiendrait en partant de la tétrachloroquinone. Il serait facile de le vérifier par l'action de la potasse surtout en solution alcoolique. Au cas où il ne se formerait pas ainsi du chloranilate de potassium, on éliminerait tout au moins l'hypothèse de la substitution en position *para*. Celle-ci est d'autant plus admissible que Græbe ¹ a obtenu le chloranilate de potassium par l'action de la potasse sur la trichloroquinone, d'après l'équation :



Enfin, il ne faut pas oublier que Andresen a préparé un même corps par l'action de l'aniline sur la trichloroquinone et la tétrachloroquinone.

¹ Græbe ; *An. der Chem. und Pharm.*, tom. CXLVI, pag. 24.

CONCLUSIONS

J'ai donc préparé avec le chloranile :

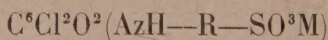
1° Un produit de substitution des sels de l'acide p. aminobenzène-sulfonique ;

2° Un produit de substitution des sels de l'acide m. aminobenzène-sulfonique ;

3° Un produit de substitution des sels de l'acide naphthionique ;

4° Avec le bromanile, un produit de substitution de l'acide p. aminobenzène-sulfonique ;

5° Je démontre la constitution de ces corps, qui répondent à la formule générale :



6° J'ai étudié les propriétés des sels de potassium, de sodium, d'ammonium, de baryum et de plomb du premier dérivé, des sels de potassium et de baryum du second, et celles des sels de potassium des deux derniers.

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE

- ERDMANN — Journ. für prakt. Chem. tom. XXII, pag. 287.
- LAURENT (Aug.). — C. R. tom. XIX, pag. 316-1844. Sur les acides amidés, chloramidés, etc. et sur la chloranilamide.
- HESSE. — Ann. der Chem. und. Pharm. tom. CXIV, pag. 292.
— Répertoire de Chimie pure, pag. 12-1861.
- HOFMANN. — Proceed. Roy. Soc. tom. XIII, pag. 4.
- KEHRMANN. — Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, tom. XXIII, pag. 897. Bull. Soc. chim. 3^{me} série tom. IV, pag. 421. (Sur les quinone-imides et les amidoquinones).
- KNAPP. — Berichte. tom. XIV, pag. 1233. Bull. Soc. Chim. tom. XXXVII, pag. 169. Action de l'ammoniaque et des amines sur les quinones chlorées.
- NEUHOEFFER et SCHULTZ. — Berichte. tom. X, pag. 1792. Bull. Soc. Chim. tom XXX, pag. 307.
- ASTRE. — Bull. Soc. Chim. 3^{me} série, tom. XV, pag. 1027. Action de l'acide o-aminobenzoïque sur la trichloroquinone. C. R. tom. CXX, pag. 684 et 878. Thèse pour le doctorat ès sciences, 1896.
- ASTRE et STÉVIGNON. — Bull. Soc. Chim. 3^{me} série, tom. XV, p. 1029. Action de l'acide o-aminocinnamiques sur la trichloroquinone.
- STÉVIGNON. — Thèse de pharmacien de 1^{re} classe. Montpellier, 1896. Action des acides aminocinnamiques sur la trichloroquinone.
- KEHRMANN et TIESLER. — Journ. für prakt. Chem. (2) tom. XL, pag. 480. Bull. Soc. Chim. tom. IV, pag. 70.
- HANTZSCH. — Berichte, tom. XIX. pag. 2398.

GRAEBE — Ann. der. Chem. u. Pharm. tom. CXLVI, pag. 24.

GRAEBE. — Ann. der. Chem. u. Pharm. tom. CXLVI, pag. 1. (Nouvelle série, tom. LXX) avril 1868. Annales de Chimie et de Physique 4^m. série, tom. XV, pag. 445. Bul. Soc. Chim. tom. XI, pag. 323.

H. IMBERT et J. PAGÈS. — Bull. Soc. Chim. tom. XIX, pag. 575.

Vu et permis d'imprimer :
Montpellier, le 6 mars 1900.

Le Recteur,

A. BENOIST.

Vu :
Montpellier, le 5 mars 1900.

Le Directeur,

E. MASSOL.
